

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-124556

⑯ Int.Cl.<sup>4</sup>G 03 C 1/72  
G 03 F 7/02

識別記号

3 1 1  
1 0 2

庁内整理番号

7267-2H  
7124-2H

⑩公開 昭和62年(1987)6月5日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑪発明の名称 感光性組成物及び感光性平版印刷版材料

⑫特願 昭60-263846

⑫出願 昭60(1985)11月26日

⑬発明者 中井英之	日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑬発明者 後藤聖	日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑬発明者 佐々信正	日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑬発明者 富安寛	横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内
⑭出願人 小西六写真工業株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
⑭出願人 三菱化成工業株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑮代理人 弁理士 坂口信昭	外1名

最終頁に続く

## 明細書

## 1 発明の名称

感光性組成物及び感光性平版印刷版材料

## 2 特許請求の範囲

- (1)(a)活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、(b)酸により分解し得る結合を少なくとも1個有する化合物、及び(c)少なくとも3種類の異なるフェノール類を含むノボラック樹脂を含有する感光性樹脂組成物。
- (2)支持体上に(a)活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、(b)酸により分解し得る結合を少なくとも1個有する化合物、及び(c)少なくとも3種類の異なるフェノール類を含むノボラック樹脂を主成分とする感光層を設けてなる感光性平版印刷版材料。

## 3 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、感光性組成物及び該組成物を感光層に含む感光性平版印刷版材料に関するものであり、更に詳しくは感光度が高く、現像許容性、耐処理

薬品性に優れた新規な感光性組成物及びその感光性平版印刷版材料に関するものである。

## (従来の技術)

活性光線の照射により酸を生成し、生成した酸により第2の反応、すなわち酸分解反応を生ぜしめ、それにより露光部が現像液に可溶化するという原理を利用した感光性組成物には従来種々のものが知られている。

このような例として、例えば特開昭48-89003号、同51-120714号、同53-13342号、同55-12995号、同55-126236号、同56-17345号、同60-37549号、及び同60-121446号各公報に記載されているものを挙げることができる。これらはいずれも高い感光度を示す。

上記の文献においては、これらの感光性組成物は、アルカリ可溶性樹脂などと混合して用いることが好ましいという記載があり、クレゾールーホルムアルデヒドノボラック樹脂が実施例で用いられている。

## (発明が解決しようとする問題点)

ところが 1 種類のフェノール類とホルムアルデヒドからなるノボラック樹脂、例えばフェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂やヨークレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂を上記感光性組成物中に用いた場合、耐処理商品性が悪くなり、また現像時に現像許容性も決くなるという欠点を有することが判った。

そこで本発明の目的は高い感光度を有し、かつ現像時の現像許容性の広い改良された感光性組成物を提供することにある。

又、本発明の他の目的は、高い感光度を有しながら、かつ耐処理商品性の改良された感光性組成物を提供することにある。

更に本発明の他の目的は上記の感光性組成物を用いた平版印刷版材料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、上記目的を達成すべく継続研究を経た結果、(a)活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、(b)酸により分解し得る結合を少なくとも 1 個有する化合物、及び(c)少なくと

ノールエーテル基を有する化合物、特開昭55-126236号公報に記載のN-アシルイミノ炭酸塩基を有する化合物、あるいは特開昭56-17345号公報に記載の主鎖にオルトカルボン酸エステル基を有するポリマーなどを挙げることができる。

また  $\Rightarrow Si - O - C \leq$  結合を有する具体的な化合物には、例えば特開昭60-37549号、同60-52845号あるいは同60-121446号公報に記載の化合物などを挙げることができる。

またエステル基を有する具体的な化合物には、例えば特開昭60-3625号あるいは同60-10247号公報に記載の化合物などを挙げることができる。

これらの酸により分解し得る結合を有する化合物の中では  $\Rightarrow Si - O - C \leq$  結合を有する化合物が好ましい。中でも、特開昭60-121446号公報に記載の  $\Rightarrow Si - O - C \leq$  結合を少なくとも 1 個有し、なお且つ親水性基を少なくとも 1 個有する化合物が、特に好ましい。

これらの酸により分解し得る化合物は、1 種類のみを単独で用いてよいし、2 種以上を混合し

ても 3 種類の異なるフェノール類を含むノボラック樹脂を含有する感光性組成物を用いることで前記目的が達成されることを見出されると共に上記感光性組成物を感光層に主成分として含有する感光性平版印刷版材料により前記目的が達成されることを見出された。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、酸により分解し得る結合を有する化合物としては、たとえば  $\Rightarrow C - O - C \leq$  結合や  $\Rightarrow Si - O - C \leq$  結合を有する化合物あるいは  $\Rightarrow C - O - C =$  結合や  $\Rightarrow Si - O - C =$  結合を有する化合物などが挙げられる。

$\Rightarrow C - O - C \leq$  結合を有する具体的な化合物には例えばアセタール又はケタール基を有する化合物、特開昭51-120714号公報に記載のオルトカルボン酸エステル基及び/又はカルボン酸アミドアセタノール基を有する化合物、特開昭53-133429号公報に記載の主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマー、特開昭55-12995号公報に記載のエ

て用いてよい。

これらの酸により分解し得る化合物の含有量は感光性レジスト形成組成物の全固形分に対し 5 ~ 10 重量%が好ましく、特に好ましくは 10 ~ 50 重量%である。

本発明における感光性樹脂組成物には、少なくとも 3 種類の異なるフェノール類を含むノボラック樹脂を含有することが必要である。

本発明のノボラック樹脂は、フェノール類として 1 種類のフェノール類のみを含むノボラック樹脂を 3 種以上ものの(各々のノボラック樹脂のフェノール成分は互いに異なる)混合物あるいはフェノール類として 2 種類のフェノール類を含む共重結合ノボラック樹脂の少なくとも 1 種と 1 種類のフェノール類を含むノボラック樹脂の少なくとも 1 種との混合物(これらの樹脂の混合物中には少なくとも 3 種類のフェノール成分を含む)、あるいはフェノール類として 2 種類のフェノール類を含む共重結合ノボラック樹脂の 2 種以上の混合物、あるいはフェノール類として少なくとも 3 種類のフェ

ノール類を含む共重結合ノボラック樹脂などを使用することができるが、好ましくはフェノール類として少なくとも3種類のフェノール類を含む共重結合ノボラック樹脂、すなわち少なくとも3種類の異なるフェノール類と活性カルボニル化合物の共重結合体を用いることである。

これらのフェノール類は、芳香族性の環に結合する水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換された化合物すべてを含み、具体的には例えばフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、カルバクロール、チモール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビロガロール、フロログルシン、アルキル基(炭素数1~8個)置換フェノール等が挙げられる。

活性カルボニル化合物には、例えばアルデヒド、ケトンなどが含まれ、具体的には例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、アクロレイン、フルフラール、アセトンなどが挙げられる。

てもよいし、又2種以上を混合して用いてもよい。

前記ノボラック樹脂の分子量(ポリスチレン標準)は、好ましくは数平均分子量 $M_n$ が $3.00 \times 10^4 \sim 7.50 \times 10^4$ 、重量平均分子量 $M_w$ が $1.00 \times 10^5 \sim 3.00 \times 10^5$ 、より好ましくは $M_n$ が $5.00 \times 10^4 \sim 4.00 \times 10^5$ 、 $M_w$ が $3.00 \times 10^5 \sim 2.00 \times 10^5$ である。

該樹脂の分子量の測定は、GPC(ゲルパーミネーションクロマトグラフィー法)によって行う。数平均分子量 $M_n$ 及び重量平均分子量 $M_w$ の算出は、柘植盛男、宮林達也、田中誠之著“日本化学会誌”800頁~805頁(1972年)に記載の方法により、オリゴマー領域のピークを均す(ピークの山と谷の中心を結ぶ)方法にて行うものとする。

また前記ノボラック樹脂において、その合成に用いられた2種類の異なるフェノール類の量比を確認する方法としては、熱分解ガスクロマトグラフィー(Pyrolysis-gaschromatography, PGC)を用いる。熱分解ガスクロマトグラフィーについては、その原理、装置及び実験条件が、例えば、日本化

これらのフェノール類と活性カルボニル化合物とから得られるノボラック樹脂の中で、好ましいものはフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール及びp-クレゾールから選ばれる3種とホルムアルデヒドとを共重結合して得られる樹脂である。例えば、フェノール・o-クレゾール・m-クレゾール・ホルムアルデヒド共重結合体樹脂、フェノール・o-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド共重結合体樹脂、フェノール・m-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド共重結合体樹脂、などが挙げられる。

この中で、最も好ましいノボラック樹脂はフェノール、m-クレゾール、p-クレゾール及びホルムアルデヒドから成るフェノール・m-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂である。また好ましくはフェノールのモル比率が該合成時の仕込みモル比率で2%~60%の領域であり、更に好ましくは5%~40%の領域である。

前述したこれらのノボラック樹脂は単独で用い

学会編、柘植 新著新実験化学講座 第19巻 高分子化学(1)474頁~485頁(丸善1978年発行)等に記載されており、熱分解ガスクロマトグラフィーによるノボラック樹脂の定性分析法は、柘植盛男、田中隆、田中誠之著“分析化学”第18巻47頁~52頁(1969年)に記載された方法に準じるものとする。

またこれらのノボラック樹脂の感光性組成物中に含まれる含有量は30~95重量%が好ましく、より好ましくは50~90重量%である。

本発明における感光性組成物中には、さらに活性光線の照射により酸を生成する化合物を含むことが必要である。このような化合物としては、多くの公知化合物及び混合物、例えばジアソニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩及びヨードニウムのBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>などの塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジスルホニルクロリド、及び有機金属/有機ハロゲン化合物も活性光線の照射の際に酸を形成又は分離する活性光線感受性成分として

使用することができる。

原理的には遊離基形成性感光開始剤として知られるすべての有機ハロゲン化合物をハロゲン水素酸を形成し得る感光性化合物として使用することができる。そのような化合物の例は米国特許3,515,552号、同3,536,489号、同3,779,778号及び西ドイツ国特許公開公報第2,243,621号に記載されている。

又、例えば西ドイツ国特許公開公報第2,610,842号、特開昭54-74728号、同55-11142号、同57-16323号、同60-3626号公報に記載の光分解により酸を発生させる化合物も使用することができる。

また、更に特開昭50-36209号公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニドも使用することができる。

また、本発明において適当な染料と組合せて前記のトリハロメチル基を有する化合物に加えて、さらにo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニドあるいは特開昭55-6244号、同59-218442号公報などに記載のo-ナフトキノンジアジ

ド系の化合物を併用すると露光の際、未露光部と露光部の間に絶対安定性のよい明瞭な可視的コントラストが得られる。

これらの活性光線の照射により酸を発生し得る化合物の含有量は、その化学的性質及び感光性樹脂層の組成あるいは物性に依って広範囲に変えることができるが、感光性樹脂層の固形分の全重量に対して約0.1～約10重量%の範囲が適当であり、好ましくは0.2～5重量%の範囲である。

本発明の感光性組成物には、以上に説明した各素材のほか、必要に応じて更に染料、顔料、可塑剤などを添加することができ、又更に、使用目的に応じて必要であるならば、いわゆる増感剤(前記酸を発生し得る化合物の酸発生効率を拡大させる化合物)などを添加することもできる。

このような添加化合物としては、例えばナフタリン、アントラセン、フェナントレン、クリセン、ビレン、ペリレン、p-ジニトロベンゼン、p-ニトロジフェニル、p-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、ピクラミド、2-クロロ-4-ニトロアニ

リン、2,6-ジクロロ-4-ニトロアニリン、p-ニトロフェノール、9-アントラアルデヒド、ベンゾフェノン、ジベンザルアセトン、p,p'-ジメチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、1,4-ナフトキノン、アントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、アンスロン、1,9-ベンズアンスロン、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン等が挙げられる。その他アクリジン色素、メロシアニン色素、スチリル色素等が挙げられ、さらに、この場合必要に応じてアミン系化合物を加えることもできる。

前記の染料の具体例としては、例えばピクトリアビュアーブル-B OH(保土谷化学社製)、オイルブルー#603(オリエント化学社製)、バントビュアーブル(住友三国化学社製)、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ベイシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、o-クレゾールバープル、ローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニ

ルイミノナフトキノン、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド、等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサンテン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系又はアントラキノン系の色素が挙げられる。また可塑剤としては各種低分子化合物類、例えばフタル酸エステル類、トリフェニルホスフェート類、マレイン酸エステル類、塗布性向上剤としては界面活性剤、例えばフッ素系界面活性剤、エチルセルロースポリアルキレンエーテル等に代表されるノニオン活性剤等を挙げることができる。

更に、感脂性を向上するために、親油性の置換フェノールホルムアルデヒド樹脂及び置換フェノールホルムアルデヒド樹脂とo-キノンジアジドのスルホン酸クロライドを結合させて得られる感光性樹脂を添加することができる。これらの感脂化剤を感光性組成物の0.1～5重量%含まれることが好ましい。

本発明の感光性組成物を、上記各成分を溶解する溶媒に溶解させ、これを支持体表面に塗布乾燥

させることにより例えば感光性平版印刷版材料、又はフォトトレジスト(例えば樹脂凸版材料、プリント配線基板等用)を形成することができる。

本発明は感光性組成物自体にも特徴を有するが、同時にその感光性組成物を用いて得られる平版印刷版材料にも特徴を有する。

以下本発明の感光性組成物を用いて平版印刷版材料を得る場合について説明する。

使用し得る溶媒としては、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これら溶媒は、単独あるいは2種以上混合して使用する。

塗布方法は、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等が可能である。塗布量は用途により異な

磨法等が挙げられる。アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

電解エッティングは、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸等の無機の酸を単独ないし2種以上混合した浴で行われる。

砂目立て処理の後、必要に応じてアルカリあるいは酸の水溶液によってデスマット処理を行い中和して水洗する。

陽極酸化処理は、電解液としては、硫酸、クロム酸、ショウ酸、リン酸、マロン酸等を1種または2種以上含む溶液を用い、アルミニウム板を陽極として電解して行われる。形成された陽極酸化皮膜量は1～50mg/dm<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは10～40mg/dm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは25～40mg/dm<sup>2</sup>である。陽極酸化皮膜量は、例えばアルミニウム板をリン酸クロム酸浴液(リン酸8.5%液:3.5ml、酸化クロム(VI):2.0gを1lの水に溶解して作製)に没出し、酸化皮膜を溶解し、板の皮膜溶解前後の重量変化測定等から求

めるが、感光性平版印刷版材料については固形分として0.5～5.0g/dm<sup>2</sup>が好ましい。

本発明の感光性組成物を用いた感光性平版印刷版材料において、支持体は、アルミニウム、亜鉛、銅、鋼等の金属板、及びクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム及び鉄等がめっき又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。このうち好ましいのはアルミニウム板である。感光性平版印刷版材料の支持体としてアルミニウム板を使用する場合、砂目立て処理、陽極酸化処理及び必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されていることが好ましい。これらの処理には公知の方法を適用することができる。

砂目立て処理の方法としては、例えば機械的方法、電解によりエッティングする方法が挙げられる。機械的方法としては、例えばポール研磨法、ブライシ研磨法、液体ホーニングによる研磨法、バフ研

められる。

封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理等が具体例として挙げられる。この他にアルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や、フッ化ジルコン酸等の金属塩の水溶液による下引き処理を施すこともできる。

その他、一般に感光性平版印刷版材料にフィルム原稿を密着焼付する際、焼付を真空にして行うが、この真空密着性を改良する方法も本発明の感光性組成物を用いた感光性平版印刷版材料に適用することができる。真空密着性を改良する方法としては、感光層表面に機械的に凹凸を施す方法、感光層表面に固体粉末を散布させる方法、特開昭50-125805号公報に記載されているような感光層表面にマット層を設ける方法、及び特開昭55-12974号公報に記載されているような感光層表面に固体粉末を熱融着させる方法等が挙げられる。

本発明の感光性組成物を適用した感光性平版印刷版材料は、従来慣用のものと同じ方法で使用す

ることができる。例えば透明陽画フィルムを通して超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ等の光線により露光し、あるいはレーザービームにより走査露光し、次いで現像液にて現像され、未露光部分のみが支持体表面に残り、ポジーポジ型レリーフ像ができる。

本発明に用いられる現像液としては水系アルカリ現像液が好ましく、水系アルカリ現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。アルカリ金属塩の濃度は0.05~2.0重量%の範囲で用いるのが好適であり、より好ましくは0.1~1.0重量%である。

又、該現像液中に必要に応じアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

有機溶剤としてはエチレングリコールモノフェ

ニルエーテル、ベンジルアルコール、n-ブロピルアルコール等が有用である。有機溶剤の現像液組成物中における含有量としては0.5~1.5重量%が好適であり、より好ましい範囲としては1~5重量%である。

#### (実施例)

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

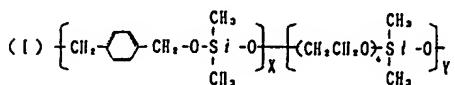
厚さ0.24mmのアルミニウム板に対して、研磨材と水の懸濁液を用い、回転ナイロンブラシにより粗面化処理を施し、水洗した後、5%苛性ソーダ水溶液中でアルカリエッティングした。水洗後、20%硝酸水溶液中に室温で浸漬してデスマットを行った。次に硫酸溶液中で陽極酸化処理を行った。陽極酸化皮膜層を前述の方法で測定したところ、27mg/dm<sup>2</sup>であった。次に90℃の热水浴液に浸漬し封孔処理を行った。

続いて、かかるアルミニウム支持体に下記の組成の感光性塗布液を回転塗布機を用いて塗布し、

90℃で4分間乾燥し、感光性平版印刷版材料を得た。

#### (感光性塗布液組成)

・p-キシリレングリコール、テトラエチレングリコールとジクロロジメチルシランとのシリルエーテル化合物(特開昭60-121446号公報に記載の下記一般式(I)で表される化合物)



重量平均分子量 M<sub>w</sub> = 14,000

X/Y = 50/50(モル比) 1.98g

・フェノールとp-クレゾールとp-クレゾールとホルムアルデヒドとの共重合樹脂(フェノール、p-クレゾール及びp-クレゾールの各々のモル比が2.0:4.8:3.2、重量平均分子量M<sub>w</sub>=8,000、分散度M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=6.2、M<sub>n</sub>:数平均分子量) 5.90g

・ピクトリアビュアブルーB0H(保土谷化学社

製) 0.05g

・2-トリクロロメチル-5-(β-(2-ベンゾフリル)ビニル)-1,3,4-オキサシアゾール(特開昭60-138539号公報に記載の例示化合物(I)) 0.27g

・エチルセロソルブ 100ml

乾燥後の塗布重量は約23mg/dm<sup>2</sup>であった。

前記のシリルエーテル化合物及びフェノール・p-クレゾール・p-クレゾール共重合樹脂の分子量及び分散度はGPC(ゲルバーミネーションクロマトグラフィー)を用いて測定した。GPC測定条件は以下の通りである。

装置:日立製作所社製635型、分離カラム:昭和電工社製Shodex A802、A803及びA804の3本を直列に接続、温度:室温、浴媒:テトラヒドロフラン、流速:1.5ml/min、ポリスチレンを標準として校正線を作製した。

かくして得られた感光性平版印刷版材料上に感度測定用ステップグレット(イーストマン・コダック社製N0.2、濃度差0.15ずつで21段階

のグレースケール)を密着して、2KWメタルハライドランプ(岩崎電気社製アイドルフィン200)を光源として8.0mW/cm<sup>2</sup>の条件で、30秒間露光した。次にこの試料をDP-4(富士写真フィルム社製)を水で11倍に希釈した現像液で25℃にて45秒間現像したところ、非画像部は完全に除去されて平版印刷版を得た。感度を前記ステップタブレットにグレースケールで測定するとベタ段数(前記ステップタブレットのグレースケールにおいて、感光層が完全に残存している最低の段数)は15.5段を示した。

次に現像許容性を検討するために、そのアルカリ濃度が希釈された現像液、そしてそのアルカリ濃度が高くなつた現像液を各々用意し、前記30秒露光した試料を使って、現像能力が低下した現像液に対する現像性(アンダー現像性)及び現像能力が過剰になつた現像液に対する現像性(オーバー現像性)を検討した。上記の現像性は、DP-4の希釈率を変化させ、25℃、45秒間現像し非画像部の溶解性及び画像部の侵食性により判定

した。

より希釈された現像液で非画像部の感光層が溶解される程、アンダー現像性は良いことになり、又、よりアルカリ濃度の濃い現像液で画像部の侵食が少ない程、オーバー現像性は良いことになる。現像許容性が良いとは、アンダー現像性、オーバー現像性がともによいことを意味する。

次に耐処理薬品性を検討するために、印刷中に非画像部に発生する地汚れを除去する洗浄液として用いられるウルトラブレートクリーナー(A.B.C.ケミカル社製)に対する耐久性を調べた。

前記グレースケールの階段上に濃度差を持つ画像が形成された印刷版をウルトラブレートクリーナー原液に室温で所定時間没入の後、水洗し、没入前の画像部と比較することにより、画像部の耐処理薬品に対する侵食度を判定した。その結果、前記印刷版は画像部が侵食されにくく良好な耐処理薬品性を示した。

#### 比較例1

実施例1と同じアルミニウム板の支持体に以下の感光性塗布液を同様にして、塗布乾燥し、ポジ型感光性平版印刷版材料を得た。

##### (感光性塗布液組成)

- ・シリルエーテル化合物(実施例1で使用したもの) 1.98g
- ・a-クレゾール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂(重合平均分子量M<sub>w</sub>=8,000、分散度M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=5.2) 5.90g
- ・ピクトリアビュアブルーB0H(保土谷化学社製) 0.05g
- ・2-トリクロロメチル-5-(β-(2-ベンゾフリル)ビニル)-1,3,4-オキサジアゾール 0.27g
- ・エチルセロソルブ 100ml

乾燥後の塗布重量は約23mg/dm<sup>2</sup>であった。

即ち、比較例1で作製したポジ型感光性平版印刷版材料は、実施例1で作製したポジ型感光性平版印刷版材料において、バインダーとして用いら

れているノボラック樹脂(フェノール・a-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂)の代りに他のノボラック樹脂(a-クレゾール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂)を用いた以外はすべて同じ処方で同様に作製したものである。従って実施例1のポジ型感光性平版印刷版材料と比較例1のポジ型感光性平版印刷版材料の違いは、バインダーとして用いたノボラック樹脂中に含まれるフェノール成分が3種類の異なるフェノール成分を含むか、1種類のフェノール成分だけを含むかの違いである。

次に、この感光性平版印刷版材料を用いて、実施例1と同様に感度、現像許容性、耐処理薬品性を検討した。その結果を表1に示す。

#### 比較例2

実施例1の感光性塗布液における、フェノール・a-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂の代りに以下の化合物を用いたほかは実施例1と同様にして感光性平版印刷版を得た。

・a-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂(a-クレゾール及びp-クレゾールの各々のモル比6:4、重量平均分子量M<sub>w</sub>=8,000、分散度M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=5.6)乾燥後の塗布重量は約23mg/dm<sup>2</sup>であった。

次に、この感光性平版印刷版を用いて、実施例1同様にして感度、現像許容性、耐処理薬品性を検討した。その結果を表1に示す。

#### 比較例3

実施例1の感光性塗布液におけるシリルエーテル化合物の代りに、以下の化合物を用いた他は実施例1と同様にして感光性平版印刷版材料を得た。  
・o-ナフトキノン-(1,2)-ジアジド-2,5-アスルホン酸グロライドとビロガロール・アセトン樹脂とのエステル化合物(重量平均分子量M<sub>w</sub>=1,700、縮合率40モル%)

乾燥後の塗布重量は約21mg/dm<sup>2</sup>であった。

次に、この感光性平版印刷版材料を用いて、実施例1と同様にして感度、現像許容性、耐処理薬品性を検討した。その結果を表1に示す。

#### 比較例4

比較例3の感光性塗布液における、フェノール・a-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂の代りに、以下の化合物を用いた他は比較例3と同様にして感光性平版印刷版材料を得た。

・a-クレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂

(比較例1で使用のもの)

乾燥後の塗布重量は約23mg/dm<sup>2</sup>であった。

次に、この感光性平版印刷版材料を用いて、実施例1と同様にして感度、現像許容性、耐処理薬品性を検討した。その結果を表1に示す。

#### 比較例5

比較例3の感光性塗布液におけるフェノール・a-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂の代りに以下の化合物を用いたほかは比較例3と同様にして感光性平版印刷版を得た。

・a-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデ

ヒド・ノボラック樹脂(比較例2で使用のもの)

乾燥後の塗布重量は約23mg/dm<sup>2</sup>であった。

即ち、比較例3、比較例4、比較例5の関係は実施例1、比較例1、比較例2の関係と同じである。

次に、この感光性平版印刷版を用いて、実施例1と同様にして感度、現像許容性、耐処理薬品性を検討した。その結果を表1に示す。

以上、実施例1及び比較例1～5について行った感度、現像許容性、耐処理薬品性の測定結果をまとめると表1のようになる。

表 1

希釈液 DP-4:水 濃度	現像許容性(ペタ段数)										耐処理・ 薬品性	
	1:3	1:4	1:5	1:6	1:8	1:10	1:12	1:15	1:20	1:25		
	5.0%	20.0%	16.7%	14.3%	11.1%	9.1%	7.7%	6.3%	4.8%	3.8%	10分	15分
実施例 1 (本発明)	-	16.5	16.0	18.0	15.5	15.5	15.5	15.0	15.0	15.0	○	○
比較例 1	-	-	-	-	-	-	15.5	15.5	15.0	/	×	×
比較例 2	-	-	-	15.5	15.5	15.0	15.0	15.0	15.0	/	△	×
比較例 3	-	-	13.0	12.5	11.0	10.0	9.0	9.0	/	/	○	○
比較例 4	-	-	13.5	12.5	12.5	11.0	10.5	10.0	/	/	○	○
比較例 5	-	13.0	12.0	11.0	10.5	10.5	10.0	/	/	/	○	○

- : …… 現像不良(画像部侵食)

/ : …… 現像不良(非画像部地汚れ)

○ : 画像部の侵食がほとんど認められない

△ : 画像部の侵食が少し認められる

× : 画像部の侵食が著しく認められる

以上の実施例及び比較例の結果から、以下のことが明らかである。すなわち、実施例 1 と比較例 1 及び 2 の比較から、酸分解型化合物と共に用いるノボラック樹脂が 3 種類の異なるフェノール類を含有する場合は非常に高い感光度を有しながら、かつ非常に広い現像許容性を有しました耐処理薬品性にも優れた感光性樹脂組成物を得ることができる。しかしながら酸分解型化合物と共に用いるノボラック樹脂が 1 種類あるいは 2 種類のフェノール類のみを含有する場合は、現像許容性及び耐処理薬品性は極端に悪くなる。また更に比較例 3、比較例 4 及び比較例 5 の結果より、活性光線の照射により酸を発生する化合物及び酸分解型化合物の代りに、従来から一般に用いられているポジ型感光材料であるオルトキノンジアゾド系の化合物を用いた場合、現像許容性及び耐処理薬品性は、ノボラック樹脂の種類によりほとんど影響を受けないことがわかる。

## 実施例 2

実施例 1 で作製したアルミニウム支持体に下記の組成の感光性塗布液を実施例 1 と同様にして塗布乾燥して、感光性平版印刷版材料を得た。

## (感光性塗布液組成)

- ・シリルエーテル化合物(実施例 1 で使用したもの) 1.98g
  - ・フェノール・ $\alpha$ -クレゾール・ $p$ -クレゾール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂(実施例 1 で使用したもの) 5.90g
  - ・ピクトリアビュアブルー B O H (保土谷化学社製) 0.05g
  - ・2-トリクロロメチル-5-[ $\beta$ -(2-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾール 0.17g
  - ・1,2-ナフトキノン-2-ジアゾド-4-スルホニルクロリド 0.1g
  - ・エチルセロソルブ 1.00ml
- 乾燥後の塗布重量は約 2.3 mg/dm<sup>2</sup>であった。  
即ち、実施例 2 で作製したポジ型感光性平版印

刷版材料は、実施例1で作製したポジ型感光性平版印刷版材料において光放発生剤として用いられている、2-トリクロロメチル-5-[ $\beta$ -(2-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾールの一郎を1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルクロリドに置きかえたものである。

次に、この感光性平版印刷版材料を用いて、実施例1と同様に感度、現像許容性、耐処理薬品性を検討した結果、ほぼ実施例1と同様の結果が得られた。

さらに、露光後の露光部と未露光部の間の可視的コントラストを検討した結果、実施例1で用いた感光性平版印刷版材料は露光後約30分で可視的コントラストがほとんど消滅するにもかかわらず、実施例2で得られた感光性平版印刷版材料は露光後約1時間経過した後も、明瞭な可視的コントラストがあり、可視的コントラストの経時安定性のよいことがわかった。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、活性光線の照射により酸を発生する化合物及び酸分解型の化合物からなるポジ型感光材料においてのみ、少なくとも3種類の異なるフェノール類を含有するノボラック樹脂を用いた場合に、高い感光度を有し、かつ現像時の現像許容性が広く、さらに耐処理薬品性の優れた感光性組成物が得られるという効果を有する。

特許出願人 小西六写真工業株式会社(ほか1名)

代理人弁理士坂口信昭(ほか1名)

## 第1頁の続き

⑦発明者 前田 佳宏 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑦発明者 浦野 年由 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内